WO 2005/037427 PCT/EP2004/011258

Katalysatorschüttungen mit an den äußeren Reibungsflächen abgerundeten katalytisch inaktiven Formkörpern

### Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Katalysatorschüttungen, enthaltend eine physikalische Mischung von katalytisch aktiven und katalytisch inaktiven Formkörpern, wobei die katalytisch inaktiven Formkörper an den äußeren Reibungsflächen abgerundete Kanten aufweisen.

10

Aus der EP-A-60 317 sind zylinderförmige Formkörper aus Graphit zur Verdünnung von Katalysatorbetten in Verfahren zur Oxichlorierung von Ethylen zu Ethylendichlorid bekannt.

Aus der US-A-5,202,511 sind Formkörper aus Aluminiumoxid, die ggf. mit einer Alkalikomponente getränkt sind, zur Verdünnung von Katalysatorbetten in Verfahren zur Oxichlorierung von Ethylen zu Ethylendichlorid bekannt.

Aus der EP-A-1 020 222 ist Kupfer in Form scharfkantiger Formkörper, wie einfacher Hohlzylinder oder Triloben, als Inertmaterial zur Verdünnung von Katalysatorbetten in exothermen Festbettverfahren bekannt.

Die hierbei eingesetzten Formkörper aus Graphit bzw. Aluminiumoxid haben den Nachteil, dass im Laufe der Synthese mechanischer Abrieb entsteht, der zu Druckverlusten führt.

Bei Katalysatorformkörpern, die deutlich geringere mechanische Stabilität als die Formkörper des Verdünnungsmaterials aufweisen, besteht insbesondere die Gefahr, dass die Katalysatorformkörper durch die katalytisch inerten Formkörper beschädigt werden, so dass es zu einem erhöhten Druckverlust entlang der Katalysatorschüttung und einem Verlust an katalytischer Aktivität kommt.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, den zuvor genannten Nachteilen abzuhelfen.

35

25

30

Demgemäß wurden neue Katalysatorschüttungen, enthaltend eine physikalische Mischung von katalytisch aktiven und katalytisch inaktiven Formkörpern, gefunden, welche dadurch gekennzeichnet sind, dass die katalytisch inaktiven Formkörper an den äußeren Reibungsflächen abgerundete Kanten aufweisen.

Die erfindungsgemäßen Katalysatorschüttungen können wie folgt hergestellt werden:

An den Reibungsflächen abgerundete katalytisch inaktive Formkörper können mit katalytisch aktiven Formkörpern, die bevorzugt an den Reibungsflächen abgerundet sind, als physikalische Mischungen in Katalysatorschüttungen eingesetzt werden.

5

25

30

Physikalische Mischungen sind mechanisch innig vermischte katalytisch aktive und katalytisch inaktive Formkörper.

Die an den Reibungsflächen abgerundeten katalytisch aktiven bzw. inaktiven Formkörper können in geeigneten Verformungs- oder Presswerkzeugen, bevorzugt Tablettenpressen, hergestellt werden.

Das Mischungsverhältnis von katalytisch aktiven Formkörpern zu katalytisch inaktiven
Formkörpern kann in weiten Grenzen variiert werden und liegt in der Regel im
Gewichtsverhältnis von 0,001:1 bis 10000:1, bevorzugt 0,1:1 bis 100:1, besonders
bevorzugt 0,5:1 bis 10:1, insbesondere 0,8:1 bis 3:1.

Zwar besitzen Kugeln ebenfalls keine scharfen Kanten, zeigen dafür jedoch in der 20 Regel einen zu hohen Druckverlust.

Formkörper im Sinne der Erfindung sind alle bekannten Formkörper mit Ausnahme von Kugeln. Als Formkörper eignen sich beispielsweise Vollzylinder, Doughnuts, Sättel, Triloben oder Ringtabletten, bevorzugt Vollzylinder oder Ringtabletten, besonders bevorzugt Ringtabletten.

Die katalytisch aktiven bzw. inaktiven Formkörper können Kanten, auch scharfe Kanten, aufweisen, die sich nicht auf den Reibungsflächen befinden, also in das Innere des jeweiligen Formkörpers gerichtet sind. Beispielsweise können erfindungsgemäß geformte Ringtabletten zum äußeren Rand hin abgerundete Flächen, z.B. Stirnflächen, zum Rand der Innenbohrung hin jedoch scharfe Kanten aufweisen. Bevorzugt werden jedoch Formkörper, die nur abgerundete Kanten (also keinerlei scharfe Kanten) aufweisen.

Die katalytisch aktiven bzw. inaktiven Formkörper können gleiche, ähnliche oder verschiedene Geometrien haben. Auch Mischungen von verschiedenen Geometrien sowohl bei den katalytisch aktiven als auch bei den katalytisch inaktiven Formkörpern ist möglich, bevorzugt haben die katalytisch inaktiven Formkörper die gleiche oder eine ähnliche Geometrie wie die katalytisch aktiven Formkörper, besonders bevorzugt sind -Ringtabletten mit-abgerundeten Stirnflächen. Ganz besonders bevorzugt werden Ring-

WO 2005/037427 PCT/EP2004/011258

tabletten, bei denen die Stirnflächen sowohl zum äußeren Rand als auch zum Rand der Innenbohrung hin abgerundet sind. Auch Ringtabletten mit einer sogenannten doughnut-artigen Form sind geeignet.

5 Solche Ringtabletten mit abgerundeten Stirnflächen oder in "doughnut"-Form sind als Katalysatoren oder Katalysatorträger bekannt (EP-A-184 790, EP-A-1 052 018, US-B-6,518,220).

10

15

20

25

35

40

Die erfindungsgemäß eingesetzten katalytisch inaktiven Formkörper und katalytisch aktiven Formkörper weisen vorteilhafterweise Geometrien, wie sie in US-B-6,518,220 (DE-A-100 09 017) beschrieben sind, auf. Solche Formkörper, vorzugsweise Hohlzylinder oder Ringtabletten, besitzen beispielsweise einen Radius der Krümmung der Stirnflächen, der das 0,01 bis 0,5fache, bevorzugt das 0,05 bis 0,4fache, besonders bevorzugt das 0,1 bis 0,2fache des Außendurchmessers ist. Die Hohlzylinder oder Ringtabletten weisen dabei üblicherweise Außendurchmesser von 3 bis 20 mm, bevorzugt 3 bis 10 mm, besonders bevorzugt 3 bis 7 mm, insbesondere 3,5 bis 6,5 mm, und einen Innendurchmesser, der das 0,1 bis 0,7fache des Außendurchmessers beträgt, und eine Länge, die das 0,2 bis 2fache, bevorzugt das 0,3 bis 1,8fache, besonders bevorzugt das 0,4 bis 1,6fache des Außendurchmessers beträgt, auf.

Eine Kante beginnt im Sinne unserer Erfindung bei einem innenliegenden Winkel von kleiner oder gleich 90 Grad. Die erfindungsgemäßen Formkörper weisen vorzugsweise einen innenliegenden Winkel von größer als 90 Grad, insbesondere von größer als 100 Grad auf.

Katalytisch inaktive Formkörper sind solche Formkörper, deren katalytisch Aktivität 0 bis 15 %, bevorzugt 0 bis 10 %, besonders bevorzugt 0 bis 5 %, insbesondere 0 bis 2 %, der katalytischen Aktivität der katalytisch aktiven Formkörper beträgt.

Insbesondere sollten die katalytisch inaktiven auch möglichst inaktiv himsichtlich der Katalyse etwaiger Nebenreaktionen sein, so dass die Gesamtselektivität des Verfahrens optimiert ist.

Als Materialien für katalytisch inaktive Formkörper eignen sich (je nach den Rahmenbedingungen des Verfahrens) beispielsweise Graphit, Aluminiumoxid, Steatit, Siliciumoxid oder Glas, bevorzugt Aluminiumoxid oder Steatit. Als Aluminiumoxide werden insbesondere γ-, δ-, θ oder α-Aluminiumoxid oder Mischungen dieser Aluminiumoxide verwendet. Bevorzugt werden Materialien mit geringer BET-Oberfläche von 0,01 bis 200 m²/g, bevorzugt 0,1 bis 150 m²/g, besonders bevorzugt 0,2 bis 120 m²/g. Solche Materialien können befspielsweise durch eine Calcinierung erhalten werden. Dem

Material können auch Zusätze zur weiteren Inertisierung zugesetzt werden. Beispielsweise können die Formkörper mit wässrigen Alkaliverbindungen, wie NaCl, KCl, bevorzugt wässrigen Alkaliverbindungen mit flüchtigem Anion, wie Lithiurncarbonat, Lithiurnhydrogencarbonat, Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Kaliumcarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, getränkt und anschließend bei Temperaturen von 100 bis 1200°C, bevorzugt 120 bis 1000°C, besonders bevorzugt 150 bis 700°C, getrocknet werden.

5

10

15

20

25

30

35

Die katalytisch inaktiven Formkörper können in beliebigen heterogen-katalysierten Festbettverfahren eingesetzt werden, bevorzugt in exothermen Gasphasenverfahren, insbesondere bei Verfahren zur Oxichlorierung von Ethylen zu Ethylendichlorid, bei der Oxidation von Chlorwasserstoff zu Chlor (Deacon-Prozess), bei der Oxidation von Methanol zu Formaldehyd (Formox®-Prozess), bei der Oxidation von o-Xylol oder Naphthlin zu Phthlsäureanhydrid, bei der Oxidation von Ethen zu Ethylenoxid, bei der Oxidation von Butan, Butenen, Butadien oder Benzol zu Maleinsäureanhydrid oder bei der Oxidation von Propan oder Propen zu Acrolein oder Acrylsäure.

Als katalytisch aktive Massen zur Oxichlorierung von Ethylen zu Ethylendichlorid eignen sich alle hierfür bekannten katalytisch aktiven Massen, beispielsweise Kupferchlorid auf AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Trägern, sowie solche, die aus WO-A-99/48606 bekannt sind.

Als katalytisch aktive Massen zur Oxidation von Chlorwasserstoff zu Chlor (Deacon-Prozess) eignen sich alle hierfür bekannten katalytisch aktiven Massen, beispielsweise Kupferchlorid, Chromoxid, Rutheniumverbindungen, sowie solche, die aus EP-A-743 277 bekannt sind.

Als katalytisch aktive Massen zur Oxidation von Methanol zu Forma Idehyd (Formox®-Prozess) eignen sich alle hierfür bekannten katalytisch aktiven Massen, beispielsweise Eisenmolybdate, sowie solche, die aus US 3,716,495 bekannt sind.

Als katalytisch aktive Massen zur Oxidation von o-Xylol oder Naphthalin zu Phthalsäureanhydrid eignen sich alle hierfür bekannten katalytisch aktiven Massen, beispielsweise Vanadiumpentoxid oder Vanadium/Titan-Oxide, z.B solche, die aus DE-A-2 510 994 oder WO-A-00/12214 bekannt sind.

Als katalytisch aktive Massen zur Oxidation von Ethen zu Ethylenoxid eignen sich hierfür bekannte katalytisch aktive Massen, beispielsweise bekannte Edelmetallkatalysatoren, z.B. solche, die aus DE 4 314 304, EP 0 557 833, EP 0 266 015 bekannt sind.

WO 2005/037427 5 PCT/EP2004/011258

Als katalytisch aktive Massen zur Oxidation von Butan, Butenen, Butadien oder Benzol zu Maleinsäureanhydrid eignen sich alle hierfür bekannten katalytisch aktiven Massen, beispielsweise Phosphor/Vanadium-Mischoxide, z.B. solche, die aus US 3,293,268 bekannt sind.

5

Als katalytisch aktive Massen zur Oxidation von Propan oder Propen zu Acrolein oder Acrylsäure eignen sich alle hierfür bekannten katalytisch aktiven Massen, beispielsweise Multimetalloxidmassen, z.B. solche, die aus EP-A-608 838, US 3,475,488 oder EP-A-575 897 bekannt sind.

### Patentansprüche

5

20

- Katalysatorschüttung enthaltend eine physikalische Mischung von katalytisch aktiven und katalytisch inaktiven Formkörpern, dadurch gekennzeichnet, dass die katalytisch inaktiven Formkörper an den äußeren Reibungsflächen abgerundete Kanten aufweisen.
- Katalysatorschüttung enthaltend eine physi kalische Mischung von katalytisch aktiven und katalytisch inaktiven Formkörpern nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die katalytisch aktiven Formkörper an den äußeren Reibungsflächen abgerundete Kanten aufweisen.
- Verfahren zur Herstellung von Katalysatorschüttungen aus katalytisch aktiven und katalytisch inaktiven Formkörpern, dad urch gekennzeichnet, dass katalytisch inaktive Formkörper eingesetzt werden, die an den äußeren Reibungsflächen abgerundete Kanten aufweisen.
  - Verwendung der Katalysatorschüttungen nach Anspruch 3 in heterogenkatalysierten Festbettverfahren.
  - 5. Verwendung der Katalysatorschüttungen nach Anspruch 3 in exothermen Gasphasenverfahren.
- Verwendung der Katalysatorschüttungen nach Anspruch 3 bei Verfahren zur
   Oxichlorierung von Ethylen zu Ethylendichlorid, bei der Oxidation von Chlorwasserstoff zu Chlor (Deacon-Prozess), bei der Oxidation von Methanol zu Formaldehyd (Formox®-Prozess), bei der Oxidation von o-Xylol oder Naphthalin zu Phthalsäureanhydrid, der Oxidation von Ethen zu Ethylenoxid, der Oxidation von Butan, Butenen, Butadien oder Benzol zu Maleinsäureanhydrid oder der Oxidation von Propan oder Propen zu Acrolein oder Acrylsäure.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

A. CLASSI IPC 7	FICATION OF SUBJECT MATTER B01J19/30	,				
	·					
	o International Patent Classification (IPC) or to both national classific	ation and IPC	·			
	SEARCHED ocumentation searched (classification system followed by classification system followed by classifi	lon sumbols)				
IPC 7	B01J	ion symbols,				
Documenta	tion searched other than minimum documentation to the externt that	such documents are included in the fields s	earched			
Electronic d	ata base consulted during the international search (name of clata ba	ase and, where practical, search terms use	d)			
	ternal, WPI Data, PAJ					
	,					
į						
C. DOCUMI	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT					
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the re-	levant passages	Relevant to claim No.			
x	WO 03/074457 A (GEN ELECTRIC)		1-5			
	12 September 2003 (2003-09-12)					
Y	abstract     page 6, paragraph 1 – paragraph :	3. figure	6			
	1	o, rigui c				
•	page 7, paragraph 3					
İ	page 8, paragraph 1 page 8, paragraph 4 — page 9, pa	ragraph 1				
l.,						
Х	WO 99/40236 A (STAUFFER JOHN E) 12 August 1999 (1999-08-12)		1-5			
Υ	abstract; figure 1		6			
	page 4, line 1 - line 8					
		-/				
		7				
X Furth	ner documents are listed in the continuation of box C.	X Patent family members are listed	in annex.			
Special categories of cited documents:						
"A" document defining the general state of the art which is not cled to understand the orthogonal form the application but cled to understand the orthogonal form the property in the cled to understand the orthogonal form the property in the cled to understand the orthogonal form the property in the cled to understand the orthogonal form the property in the cled to understand the orthogonal form the property in the cled to understand the orthogonal form the property in the p						
*E* earlier document but published on or after the International						
filing date  *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is clied to establish the publication date of another  *Cocument of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  *Y* document of particular relevance; the claimed invention						
diazion or other special reason (as specified) cannot be considered to involve an inventive step when the						
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means document is combined with one or more other such document other means.  "O" document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled						
*P* document published prior to the International filing date but in the art.  later than the priority date claimed *& document member of the same patent family						
Date of the actual completion of the international search  Date of mailing of the international search report						
9 December 2004						
8 December 2004 16/12/2004						
Name and n	Name and malling address of the ISA . Authorized officer  European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2					
	Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Thomasson, P				

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No EP2004/011258

CARGINAL OF COMMITTEEL, WILL INCICATION, WHERE ADDITIONALE OF THE PERSONS DECERTOR	
Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
EP 1 127 618 A (BASF AG) 29 August 2001 (2001-08-29) abstract page 2, paragraph 4 - paragraph 6 page 2, paragraph 13 page 3, paragraph 22	1-6
EP 0 095 851 A (MOBIL OIL CORP) 7 December 1983 (1983-12-07) abstract page 1, paragraph 1 - paragraph 2 page 2, paragraph 1 - paragraph 2 page 3, paragraph 1 page 5, paragraph 2	1-6
US 3 151 187 A (JEAN COMTE) 29 September 1964 (1964-09-29) column 2, line 58 - line 61; figure 3e	1
	29 August 2001 (2001-08-29) abstract page 2, paragraph 4 - paragraph 6 page 2, paragraph 13 page 3, paragraph 22  EP 0 095 851 A (MOBIL OIL CORP) 7 December 1983 (1983-12-07) abstract page 1, paragraph 1 - paragraph 2 page 2, paragraph 1 - paragraph 2 page 3, paragraph 1 page 5, paragraph 2  US 3 151 187 A (JEAN COMTE) 29 September 1964 (1964-09-29)

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (January 2004)

# INTERNATIONAL SE ARCH REPORT

information on patent family members

International Application No T/EP2004/011258

					·	
Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
WO 03074457	Α	12-09-2003	US	2003166976	A1	04-09-2003
			EP	· 1480933	A1	01-12-2004
			WO	03074457	A1	12-09-2003
			US	2004136887		15-07-2004
WO 9940236	Α	12-08-1999	us	6010604		04-01-2000
			ΑU	2473299	Α	23-08-1999
			EP	1051540	A1	15-11-2000
			WO	9940236	A1	12-08-1999
EP 1127618	A	29-08-20 <b>0</b> 1	DE	10009017	A1	06-09-2001
			CN	1317369	Α	17-10-2001
			ΕP	1127618	A1	29-08-2001
			JP	2001293376	Α	23-10-2001
			US	2001029235	A1	11-10-2001
EP 0095851	Α	07-12-1983	US	4441990	A	10-04-1984
			DE	3368533	D1	05-02-1987
			EP	0095851	A1	07-12-1983
			JP	1887840	С	22-11-1994
			JP	4020665	В	06-04-1992
			JP	58214346		13-12-1983
US 3151187	Α	29-09-1964	NONE	*		

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (January 2004)

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT



		Tet/E	P2004/011258					
A. KLASSI IPK 7	FIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES B01J19/30							
Nach der Internationalen Patentidassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK								
B. RECHE	RCHIERTE GEBIETE							
IPK 7	rter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymb B01J	,						
	ne aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, s							
Wahrend de	r internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (f	Name der Datenbank und evtl. verwe	endete Suchbegriffe)					
EPO-In	ternal, WPI Data, PAJ							
C. ALS WE	SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN							
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, sowelt erforderlich unter Angab	ne der in Betracht kommenden Telle	Betr. Anspruch Nr.					
X	WO 03/074457 A (GEN ELECTRIC) 12. September 2003 (2003-09-12)	·	1-5					
Υ	Zusammenfassung Seite 6, Absatz 1 - Absatz 3; Abb Seite 7, Absatz 3	6						
	Seite 8, Absatz 1 Seite 8, Absatz 4 - Seite 9, Absa	atz 1						
X	WO 99/40236 A (STAUFFER JOHN E)		1-5					
Υ	12. August 1999 (1999-08-12) Zusammenfassung; Abbildung 1 Seite 4, Zeile 1 - Zeile 8	6						
	<del></del>							
	ore Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu hinnen	X Siehe Anhang Patentfamilie						
<ul> <li>Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen</li> <li>A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert,</li> <li>T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der</li> </ul>								
aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist  Er älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen  Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundellegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegaben ist								
Anmeldedatum veröffentlicht worden ist  "L." Veröffentlichung, die gesignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichung statum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkelt beruhend betrachtet werden vor Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkelt beruhend betrachtet werden von die der die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist "Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung kann allein								
*O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht veröffentlichung eine ser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahellegend ist								
dem beansprüchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist   *& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentramilie ist   Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche   Absendedatum des internationalen Recherchenberichts								
	Dezember 2004	16/12/2004	en Addierarenbendus					
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  Europäisches Patentami, P.B. 5818 Patentiaan 2  NL – 2280 HV Rijsvijk								
	Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Thomasson, P						

### INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Akterizeichen

C.(Fortsetz	ung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN	
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht komm	enden Telle Betr. Anspruch Nr.
Υ	EP 1 127 618 A (BASF AG) 29. August 2001 (2001-08-29) Zusammenfassung Seite 2, Absatz 4 - Absatz 6 Seite 2, Absatz 13 Seite 3, Absatz 22	1-6
Υ	EP 0 095 851 A (MOBIL OIL CORP) 7. Dezember 1983 (1983-12-07) Zusammenfassung Seite 1, Absatz 1 - Absatz 2 Seite 2, Absatz 1 - Absatz 2 Seite 3, Absatz 1 Seite 5, Absatz 2	1-6
A	US 3 151 187 A (JEAN COMTE) 29. September 1964 (1964-09-29) Spalte 2, Zeile 58 - Zeile 61; Abbildung 3e	

Formbiatt PCT/ISA/210 (Fortsetzung von Blatt 2) (Januar 2004)

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentläggen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aldenzeichen
T/EP2004/011258

Im Recherchenbericht ange führtes Patentdokument		nt	Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamille		Datum der Veröffentlichung
WO	03074457	Α	12-09-2003	US	2003166976	A1	04-09-2003
				ΕP	1480933	A1	01-12-2004
				WO	03074457	A1	12-09-2003
				US	2004136887	A1	15-07-2004
WO	9940236	Α	12-08-1999	US	6010604	Α	04-01-2000
				ΑU	2473299	Α	23-08-1999
				ΕP	1051540	A1	15-11-2000
				WO	9940236	A1	12-08-1999
EP	1127618	A	29-08-2001	DE	10009017	A1	06-09-2001
				CN	1317369	Α	17-10-2001
				ĘΡ	1127618	A1	29-08-2001
				JP	2001293376	Α	23-10-2001
				US	2001029235	A1	11-10-2001
EP	0095851	Α	07-12-1983	US	4441990	Α	10-04-1984
				DE		D1	05-02-1987
				EP	0095851	A1	07-12-1983
				JP	1887840	C	22-11-1994
				JP	4020665	В	06-04-1992
				JP	58214346	Α	13-12-1983
US	3151187	Α	29-09-1964	KEIN	 IE		

# VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

# **PCT**

REC'D 0 5 DEC 2005

.WIPO PCT

# INTERNATIONALER VORLÄUFIGER BERICHT ÜBER DIE PATENTIERBARKEIT

(Kapitel II des Vertrags über die internationale Zusammenarbeit auf dem Gebiet des Patentwesens)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 0000054963	WEITERES VORG	EHEN	siehe Formblatt PCT/IPEA/416				
Internationales Aktenzeichen PCT/EP2004/011258	Internationales Anmelde 08.10.2004	datum (TagMonatJahr)	Prioritätsdatum (TagMonatVahr) 15.10.2003				
Internationale Patentklassifikation (IPK) ode	er nationale Klassifikation ur	nd IPK					
B01J19/30							
Anmelder							
BASF AKTIENGESELLSCHAFT e	a.						
Bei diesem Bericht handelt es sie internationalen vorläufigen Prüfu Artikel 36 übermittelt wird.	ch um den internationale ng beauftragten Behörde	n vorläufigen Prüfungsb nach Artikel 35 erstellt	ericht, der von der mit der wurde und dem Anmelder gemäß				
2. Dieser BERICHT umfaßt insgesa							
3. Außerdem liegen dem Bericht Al	·						
<u>-</u>	_	· -	tter; dabei handelt es sich um geändert wurden und diesem Bericht				
zugrunde liegen, und	oder Blätter mit Berichtig 07 der Verwaltungsvors	gungen, denen die Behö	orde zugestimmt hat (siehe Regel				
Gründen nach Auffas	Blätter, die frühere Blätter ersetzen, die aber aus den in Feld Nr. 1, Punkt 4 und im Zusatzfeld angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde eine Änderung enthalten, die über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgeht.						
b. \(\sum_{\text{(nur an das Internationale B\text{\text{\text{0}}ro gesandt)}}\)i> insgesamt (bitte Art und Anzahl der\text{\text{des elektronischen}}\) Datentr\text{\text{ager(s) angeben)}}, \der\text{\text{die ein Sequenzprotokoll und\text{\text{der die dazugeh\text{\text{0}}rigen Tabellen enth\text{\text{alt}\text{\text{enthalten}}},\) nur in computerlesbarer Form, wie im Zusatzfeld betreffend das Sequenzprotokoll angegeben (siehe Abschnitt 802 der Verwaltungsvorschriften).							
4. Dieser Bericht enthält Angaben	u folgenden Punkten:						
☑ Feld Nr. I Grundlage des	Bescheids						
☐ Feld Nr. II Priorität	☐ Feld Nr. II Priorität						
	Feld Nr. III Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit						
☐ Feld Nr. IV Mangelnde Eir	Feld Nr. IV Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung						
	Feld Nr. V Begründete Feststellung nach Arikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung						
☐ Feld Nr. VI Bestimmte ang	☐ Feld Nr. VI Bestimmte angeführte Unterlagen						
☐ Feld Nr. VII Bestimmte Mä	ngel der internationalen	Anmeldung					
☑ Feld Nr. VIII Bestimmte Bei	☑ Feld Nr. VIII Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung						
Datum der Einreichung des Antrags		Datum der Fertigstellung	dieses Berichts				
09.08.2005		01.12.2005					
Name und Postanschrift der mit der interna beauftragten Behörde	tionalen Prüfung	Bevollmächtigter Bedien	steter Patente				
Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523	656 epmu d	Thomasson, P					
Fax: +49 89 2399 - 4465		Tel. +49 89 2399-8339	one of the salonde				

# INTERNATIONALER VORLÄUFIGER BERICHT ÜBER DIE PATENTIERBARKEIT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP2004/011258

_	Feld Nr. I	Grundlage des Berichts .
1.	Hinsichtlich eingereicht	n der <b>Sprache</b> beruht der Bericht auf der internationalen Anmeldung in der Sprache, in der sie wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.
	bei de	ericht beruht auf einer Übersetzung aus der Originalsprache in die folgende Sprache, r es sich um die Sprache der Übersetzung handelt, die für folgenden Zweck eingereicht worden ist:
	☐ Vei	ernationale Recherche (nach Regeln 12.3 und 23.1 b)) röffentlichung der internationalen Anmeldung (nach Regel 12.4) ernationale vorläufige Prüfung (nach Regeln 55.2 und/oder 55.3)
2.	Anmeldear	n der <b>Bestandteile*</b> der internationalen Anmeldung beruht der Bericht auf <i>(Ersatzblätter, die dem</i> int auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als ich eingereicht" und sind ihm nicht beigefügt):
	Beschreibu	ng, Seiten
	1-5	in der ursprünglich eingereichten Fassung
	Ansprüche	, Nr.
	1-6	eingegangen am 09.08.2005 mit Schreiben vom 05.08.2005
	□ einem Sequenzpr	Sequenzprotokoll und/oder etwaigen dazugehörigen Tabellen - siehe Zusatzfeld betreffend das otokoll
3.	•	und der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:
	☐ An:	schreibung: Seite sprüche: Nr.
	☐ See	chnungen: Blatt/Abb. quenzprotokoll <i>(genaue Angaben)</i> : raige zum Sequenzprotokoll gehörende Tabellen <i>(genaue Angaben)</i> :
	III GIW	raige zum Sequenzprotokon genorende Tabellen ( <i>genade Angaben)</i> :
4.	aufgelistete Auffassung (Regel 70.2	
	☐ Ans	schreibung: Seite sprüche: Nr.
		chnungen: Blatt/Abb. quenzprotokoll <i>(genaue Angaben)</i> :
		raige zum Sequenzprotokoll gehörende Tabellen <i>(genaue Angaben)</i> :
		Punkt 4 zutrifft, können einige oder alle dieser Blätter mit der Bemerkung " versehen werden.

## INTERNATIONALER VORLÄUFIGER BERICHT ÜBER DIE PATENTIERBARKEIT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP2004/011258

Feld Nr. V Begründete Feststellung nach Artikel 35 (2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N) Ja: Ansprüche 1-6

Nein: Ansprüche

Erfinderische Tätigkeit (IS) Ja: Ansprüche 1-6

Nein: Ansprüche

Gewerbliche Anwendbarkeit (IA) Ja: Ansprüche: 1-6

Nein: Ansprüche:

2. Unterlagen und Erklärungen (Regel 70.7):

siehe Beiblatt

### Feld Nr. VIII Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Zur Klarheit der Patentansprüche, der Beschreibung und der Zeichnungen oder zu der Frage, ob die Ansprüche in vollem Umfang durch die Beschreibung gestützt werden, ist folgendes zu bemerken:

siehe Beiblatt

#### Zu Punkt V

Begründete Feststellung hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Es wird auf die folgenden Dokumente verwiesen:

D1: WO03/074457 D2: WO99/40236 D3: EP-A-1 127 618 D4: EP-A-0 095 851 D5: US-A-3 151 187

- 2. Die Anmeldung **erfüllt** die Erfordernisse des Artikels 33(2)-(3) PCT aus folgenden Gründen:
- 2.1 Nächstliegender Stand der Technik.

D1 offenbart Katalysatorschüttungen mit einer Mischung von katalytisch aktiven Formkörpern (Kugeln) und katalytisch inerten Formkörpern mit abgerundeten Kanten (Sättel; siehe D1: Internationaler Recherchenbericht). Insbesondere werden in D1 Berl Sättel erwähnt, die bekanntlich **abgerundete Kanten** besitzen (siehe z. B. D5: Abbildung 3e).

### 2.2 Neuheit.

Der Gegenstand des Anspruchs 1 unterscheidet sich von D1 dadurch, daß die inaktiven Formkörper **Hohlzylinder** oder **Ringtabletten** sind, die an den äußeren Reibungsflächen abgerundete Kanten aufweisen, wobei der Krümmungsradius der Stirnflächen 0,01 bis 0,5fache des Außendurchmessers ist.

2.3 Erfinderische Tätigkeit.

Die zu lösende technische Aufgabe gegenüber D1 besteht darin, die Entstehung von

mechanischem Abrieb innerhalb des katalytischen Bettes zu vermeiden und gleichzeitig den Druckverlust innerhalb des katalytischen Bettes niedrig zu halten. Es ist annehmbar, daß Katalysatorschüttungen mit Hohlzylindern oder Ringtabletten gemäß Anspruch 1 zur Lösung der oben genannten Aufgabe führen (siehe Seite 3, Zeilen 9-19). Das Problem des mechanischen Abrieb wird in D1 nicht angesprochen. D1 gibt keine Hinweise, daß die Formkörper gemäß Anspruch 1 zur Lösung der technischen Aufgabe führen können.

Dies gilt auch für D2-D4, die zwar **abgerundete** Formkörper, z. B. **Katalysatorträger** geformt als Sattel, Ringe... (siehe D2-D4: Internationaler Recherchenbericht) beschreiben, aber keine Hinweise liefern, um **Katalysatorschüttungen** von aktiven und inaktiven Formkörpern gemäß Anspruch 1 herzustellen. Dadurch kann der Gegenstand der Ansprüche 1-6 als erfinderisch betrachtet werden (Artikel 33(3) PCT).

### Zu Punkt VIII

### Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

- 1. Aus der Beschreibung auf Seite 2, Zeilen 19-25 geht hervor, daß das folgende Merkmal, sowohl für die aktiven als auch für die inaktiven Formkörper, für die Definition der Erfindung wesentlich ist:
  - (1) Ausnahme von Kugeln.

Da die unabhängigen Ansprüche 1 und 3 dieses Merkmal bei den aktiven Formkörpern nicht enthalten, entsprechen diese Ansprüche nicht dem Erfordernis des Artikels 6 PCT in Verbindung mit Regel 6.3 b) PCT, daß jeder unabhängige Anspruch alle technischen Merkmale enthalten muß, die für die Definition der Erfindung wesentlich sind.

2. Die **Beschreibung** steht nicht, wie in Regel 5.1 a) iii) PCT vorgeschrieben, in Einklang mit den **geänderten Ansprüchen**.

5

6

### Patentansprüche

- 1. Katalysatorschüttung enthaltend eine physikalische Mischung von katalytisch aktiven und katalytisch inaktiven Formkörpern, dadurch gekennzeichnet, dass die katalytisch inaktiven Formkörper Hohlzylinder oder Ringtabletten sind, die an den äußeren Reibungsflächen abgerundete Kanten aufweisen, wobei der Radius der Krümmung der Stirnflächen das 0,01 bis 0,5fache des Außendurchmessers ist.
- 10 2. Katalysatorschüttung enthaltend eine physikalische Mischung von katalytisch aktiven und katalytisch inaktiven Formkörpern nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die katalytisch aktiven Formkörper an den äußeren Reibungsflächen abgerundete Kanten aufweisen.
- 15 3. Verfahren zur Herstellung von Katalysatorschüttungen aus katalytisch aktiven und katalytisch inaktiven Formkörpern, dadurch gekennzeichnet, dass als katalytisch inaktive Formkörper Hohlzylinder oder Ringtabletten eingesetzt werden, die an den äußeren Reibungsflächen abgerundete Kanten aufweisen, wobei der Radius der Krümmung der Stirnflächen das 0,01 bis 0,5fache des Außendurchmessers ist.
  - 4. Verwendung der Katalysatorschüttungen nach Anspruch 3 in heterogenkatalysierten Festbettverfahren.
- 25 5. Verwendung der Katalysatorschüttungen nach Anspruch 3 in exothermen Gasphasenverfahren.
- Verwendung der Katalysatorschüttungen nach Anspruch 3 bei Verfahren zur
  Oxichlorierung von Ethylen zu Ethylendichlorid, bei der Oxidation von Chlorwasserstoff zu Chlor (Deacon-Prozess), bei der Oxidation von Methanol zu
  Formaldehyd (Formox®-Prozess), bei der Oxidation von o-Xylol oder Naphthalin
  zu Phthalsäureanhydrid, der Oxidation von Ethen zu Ethylenoxid, der Oxidation
  von Butan, Butenen, Butadien oder Benzol zu Maleinsäureanhydrid oder der
  Oxidation von Propan oder Propen zu Acrolein oder Acrylsäure.